

Approved For Release STAT
2009/08/31 :
CIA-RDP88-00904R000100130

Dec 1988

Approved For Release
2009/08/31 :
CIA-RDP88-00904R000100130



Вторая Международная конференция
Организации Объединенных Наций
по применению атомной энергии
в мирных целях

A/CONF/15/P/2295

USSR

ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

ВЫДЕЛЕНИЕ ОСКОЛОЧНЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Н.Е.Брежнева, В.И.Левин, Г.В.Корпусов, И.И.Манько,
Е.К.Богачева

Введение

Многие радиоактивные продукты деления урана, образующиеся при работе ядерных реакторов, нашли широкое применение как в виде меченых атомов, так и в виде источников излучения в самых различных отраслях науки и техники (1). Часть этих элементов уже сейчас производится в промышленных масштабах.

Как видно из табл.1, где приведены важнейшие из продуктов деления и их основные характеристики, наиболее распространенными (по активности) являются $\text{Ce}^{144} \rightarrow \text{Pr}^{144}$, Pm^{147} , Sr^{89} , $\text{Sr}^{90} \rightarrow \text{Y}^{90}$, $\text{Ru}^{106} \rightarrow \text{Rh}^{106}$, Cs^{137} , Y^{91} , $\text{Zr}^{95} \rightarrow \text{Nb}^{95}$.

Для применения в качестве источников излучения (что позволит использовать значительное количество продуктов деления) наибольшее значение имеют изотопы, образующиеся в достаточно больших количествах и имеющие не слишком короткий период полураспада. По величине последнего выделяются изотопы Sr^{90} и Cs^{137} . Они представляют прекрасный материал для приготовления источников γ - и β -излучения продолжительного действия. Кроме Sr^{90} , источниками β -излучения могут служить Pm^{147} и Y^{91} . Среди γ -излучателей, кроме Cs^{137} , выделяются $\text{Ce}^{144} \rightarrow \text{Pr}^{144}$, $\text{Ru}^{106} \rightarrow \text{Rh}^{106}$, $\text{Zr}^{95} \rightarrow \text{Nb}^{95}$ и Eu^{155} . Последний представляет интерес благодаря своему мягкому γ -излучению, которое ценно для дефектоскопии легких материалов и медицинской гаммаграфии.

В настоящее время вполне оправданным и целесообразным является

Таблица 1

Относительная активность, в % основных радиоактивных
осколочных элементов

Изотоп	Энергия излучения в МэВ		45 дней	1 год	3 года	10 лет
	β	γ				
Sr^{89}	1,463	-	10,7	1,67	-	-
$Sr^{90} \rightarrow Y^{90}$	0,61; 2,18	-	0,51	4,06	19,4	56,5
Y^{91}	1,55	-	12,8	3,48	-	-
Zr^{95}	0,394; 1,0	0,23; 0,73	14,6	4,86	0,008	-
Nb^{95}	0,146	0,758; 0,92	12,9	5,42	0,021	-
$Ru^{103} \rightarrow Rh^{103}$	0,3; 0,8	0,29; 0,40; 0,06;	12,5	0,47	-	-
		0,659				
$Ru^{106} \rightarrow Rh^{106}$	0,3; 2,0; 2,44; 3,53	0,51; 0,62; 0,87; 1,04; 1,55; 2,41	1,04	5,81	5,87	0,16
Ce^{144}	0,56; 0,41	0,146	10,6	0,11	-	-
$Ce^{144} \rightarrow Pr^{144}$	0,17; 0,30; 0,78; 2,27; 2,97	0,03; 0,05; 0,08; 0,10; 0,13;(2,1; 1,48; 0,69; 0,06); < 2%	12,8	61,5	43,4	0,34
Dy^{143}	0,92		3,0	-	-	-
Nd^{147}	0,4; 0,9	-	0,71	-	-	-
Pr^{147}	0,92	-	1,04	8,36	19,8	40,7
Sm^{151}	0,079	-	0,008	0,08	0,32	1,02
Eu^{155}	0,23	0,084	0,019	0,14	0,24	0,048
Eu^{156}	0,5; 2,5	2,0	0,0086	-	-	-

2602

-3-

ся извлечение в больших масштабах из отходов, содержащих продукты деления, радиоизотопов Cs^{137} , Sr^{90} , Ce^{144} , Pm^{147} , Bu^{153} , Y^{91} , Ru^{106} , Zr^{95} и Nb^{95} .

Технологической стороне этого вопроса и посвящен настоящий доклад.

В соответствии с содержанием отдельных радиоэлементов в различных сырьевых источниках выделение Cs^{137} целесообразно производить отдельно от других изотопов. Все остальные радиоизотопы можно извлекать из одного и того же сырья.

Единственное известное нам подробное описание технологических методов выделения элементов продуктов деления (кроме цезия, технология получения которого описана довольно подробно) содержится в статьях Раппа (2).

Технологическая схема, описанная этим авторов, предусматривающая комплексное использование радиоактивного сырья, основана главным образом на осадительных операциях и хроматографии. Последнее является недостатком схемы, поскольку применение большого числа операций осаждения и кристаллизации делает технологический процесс громоздким и понижает его производительность, а методы хроматографии на органических смолах, как правило, неприменимы к растворам высокой удельной активности вследствие радиационного разрушения смол.

При разработке методов выделения радиоэлементов - продуктов деления - мы исходили из следующих двух основных предпосылок. Прежде всего учитывалась необходимость переработки сравнительно больших количеств исходного сырья с высокой удельной радиоактивностью, в связи с чем все операции должны быть возможно более простыми, достаточно производительными и не требующими сложного оборудования. Поэтому мы сочли нецелесообразным, например, применение хроматографических методов, а пошли по пути использования осадительных операций и особенно жидкостной экстракции. По той же причине мы отказались от фильтрования или центрифугирования для разделения фаз, ограничиваясь во всех случаях отстаиванием и дегантизацией.

Вторым условием, из которого мы исходили, является комплексный характер переработки, при котором все элементы выделяются по возможности из одной и той же порции исходного материала путем последовательного разделения и концентрирования. Такая комплексная схема, помимо очевидных экономических преимуществ, делает воз

2092

-4-

можным получение радиоэлементов, содержащихся в исходном сырье в весьма малых относительных концентрациях (например, Eu^{155}), выделение которых непосредственно из отдельной порции сырья могло бы оказаться нецелесообразным.

В соответствии с поставленной задачей особое внимание уделялось выделению радиоэлементов, обладающих большим периодом полураспада. Однако попутно решалась задача выделения и некоторых короткоживущих радиоэлементов.

Разработанная схема предусматривает возможность последовательного извлечения всех радиоэлементов, однако извлечение долгоживущих радиоэлементов целесообразно производить из растворов, предварительно выдержаных в течение 2 - 2,5 лет, а извлечение короткоживущих - из свежих растворов.

1. Общая схема переработки и предварительное групповое разделение

Первичной операцией переработки исходного раствора, содержащего все продукты деления, некоторое количество макропримесей, а также продукты коррозии аппаратуры, должна являться операция группового разделения. Для такой первичной группировки и концентрирования элементов нами разработан метод, основанный на соосаждении ряда радиоэлементов с оксалатом кальция.

Предварительные исследования, проведенные с осадками карбонатов, сульфатов, хроматов, нитратов, фосфатов, гидроокисей ряда металлов показали, что наиболее пригодным для решения поставленной нами задачи является осадок оксалата кальция. С этим осадком хорошо соосаждаются стронций, редкоземельные элементы и иттрий и плохо - жесткие γ -излучатели: цирконий, ниобий, рутений.

Таким образом, используя этот осадок, можно предварительно разделить осколочные элементы на две группы: одну, содержащую стронций, иттрий и редкие земли, и другую, содержащую цирконий, ниобий и рутений. Операция осаждения оксалата кальция весьма проста: осадок хорошо отстаивается, занимает малый объем, и дальнейшая переработка его не вызывает особых затруднений. Кальций в качестве носителя выбран в связи с тем, что он содержится (в незначительных количествах) в исходных растворах и, кроме того, оказывается полезным на дальнейших этапах переработки.

Бария окислий кальций относится к числу труднорасторимых

-5-

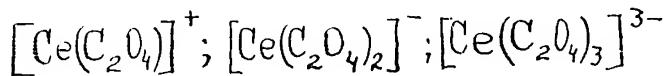
веществ. Благодаря этому осаждением оксалатом можно достичнуть высокой степени выделения кальция в осадок даже в слабокислых растворах. Из элементов, присутствующих в растворе в виде радиоактивных изотопов, стронций, барий, все редкоземельные элементы и иттрий образуют нерастворимые оксалаты. С избытком оксалат-иона редкие земли и иттрий образуют сравнительно прочные комплексы, что при определенных условиях может привести к потере этих элементов. Ниобий, цирконий и рутений образуют весьма прочные комплексные соединения с оксалат-ионом и вследствие этого практически не поглощаются осадком.

Прочие комплексные соединения с оксалат-ионом образует также железо, что способствует сбросу его с декантатом, содержащим цирконий, ниобий и рутений. Исследование захвата стронция осадком оксалата кальция показало, что степень захвата зависит от концентрации оксалата в растворе, возраста с ростом последней до 0,5-0,6 н. (рис.1) при pH 4-5. При дальнейшем повышении концентрации ионов оксалата доля осажденного стронция мало изменяется. Это объясняется тем, что при указанных условиях практически весь кальций переходит в осадок. Соосаждение оксалатов кальция и стронция подчиняется закону Хлопина для изоморфного соосаждения. Следовательно, при полном выделении кальция должен быть полностью выделен и стронций.

С увеличением количества кальция соосаждение стронция также увеличивается, причем это увеличение происходит наиболее интенсивно до 0,075 г-экв кальция на 1л раствора.

С ростом концентрации оксалата захват редкоземельных элементов и иттрия вначале возрастает, достигает максимума, а затем вновь уменьшается, что обусловлено образованием растворимых оксалатных комплексов этих элементов. Детальное изучение условий осаждения последних показало, что существует оптимальная область концентраций оксалата (0,05-0,2 н.), соответствующая максимальному извлечению редких земель и иттрия (рис.2).

Установить растворимость оксалата стронция в избытке оксалата за счет возможного образования комплексных соединений нам не удалось. Иначе обстоит дело с редкоземельными элементами и иттрием. Поведение редкоземельных элементов рассмотрим на примере трехвалентного церия. Как известно (3), трехвалентный церий образует ряд соединений с оксалат-ионом:



-6-

с константами нестойкости, величины которых:

$$K_1 = \frac{\gamma_3 [\text{Ce}^{+++}] \alpha_{\text{CeO}_4}}{\gamma_1 [\text{CeC}_2\text{O}_4]^+} = 3,0 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{\gamma_3 [\text{Ce}^{+++}] \alpha_{\text{CeO}_4}^2}{\gamma_1 [\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]} = 3,3 \cdot 10^{-11}$$

$$K_3 = \frac{\gamma_3 [\text{Ce}^{+++}] \alpha_{\text{CeO}_4}^3}{\gamma_1 [\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]} = 4,95 \cdot 10^{-11}$$

указывают на большую прочность приведенных соединений. Кроме того, церий образует с оксалатом нерастворимый осадок, произведение растворимости которого характеризуется величиной $\sim 2,5 \cdot 10^{-29}$. Суммарная растворимость трехвалентного церия в растворе, содержащем оксалат-ион, может быть выражена следующим уравнением:

$$S_{\text{Ce}} = \frac{S^{1/2}}{\gamma_3 \alpha_{\text{CeO}_4}^{3/2}} \left[1 + \frac{\gamma_3}{\gamma_1 K_1} \alpha_{\text{CeO}_4} + \frac{\gamma_3}{\gamma_1 K_2} \alpha_{\text{CeO}_4}^2 + \frac{1}{K_3} \alpha_{\text{CeO}_4}^3 \right],$$

где S — произведение растворимости оксалата церия, γ_1 и γ_3 — коэффициенты активности одно- и трехзарядных ионов, K_1 , K_2 и K_3 — константы равновесия комплексообразования и α_{CeO_4} — активность оксалат-иона. Анализ этого уравнения показывает, что при больших концентрациях оксалата ($\alpha_{\text{CeO}_4}^3 \gg K_3$) растворимость церия возрастает с ростом активности оксалата по степенному закону.

Отсюда следует, что если в случае стронция полнота осаждения непрерывно возрастает с ростом концентрации ионов оксалата, то для редких земель должны существовать оптимальные условия, отвечающие максимальной величине осаждения. И действительно, при определенной концентрации оксалат-иона степень осаждения редких земель достигает максимума. Выше и ниже этой концентрации степень извлечения редких земельных элементов падает.

В присутствии солей натрия в достаточно высокой концентрации к указанным процессам добавляется новый — захват осадком комплекс-

ных оксалатов редких земель, в связи с чем на кривой зависимости степени извлечения от концентрации ионов оксалата появляется минимум. Дополнительные осложнения вносит кинетика кристаллизации и рекристаллизации и т.д. Рамки настоящего сообщения не позволяют более детально остановиться на этих вопросах, так же как и на трактовке механизма захвата радиоцерия осадком оксалата кальция.

На основе результатов исследования соосаждения продуктов деления с оксалатом кальция были подобраны условия наиболее полного извлечения стронция и редкоземельных элементов. Несомненно, важнейшее значение для осаждения оксалата кальция и извлечения оксалочных элементов имеет pH раствора. Прежде всего, от pH зависит концентрация ионов оксалата (в силу изменения степени диссоциации щавелевой кислоты) и, следовательно, все рассмотренные выше процессы соосаждения. Кроме того, величина pH отражается на структуре и физико-химических свойствах осадка, что очень важно для технологии.

Наиболее удобным оказалось проводить осаждение оксалата кальция в интервале pH 3-5.

Было установлено также, что минимальное количество добавляемого кальция, достаточное для осаждения редких земель и иттрия, составляет 0,075 г-экв/л, т.е. то же, что для осаждения стронция.

Верхняя граница интервала концентраций оксалата, соответствующего максимальному извлечению редких земель и иттрия в указанном выше интервале pH, равна $\sim 0,2$ н. Концентрация же оксалата, достаточная в этих условиях для практически полного выделения стронция, равна 0,5-0,6 н. Присутствие в растворе железа уменьшает долю захвата как стронция, так и редких земель в связи со снижением концентрации свободных ионов оксалата вследствие образования прочных оксалатных комплексов железа, что должно учитываться при расчете количества осадителя.

Как видно из сказанного выше, в области концентраций оксалата, отвечающей наиболее полному извлечению редких земель, извлечение стронция мало, и наоборот, при высоких концентрациях оксалата, обеспечивающих полноту выделения стронция, захват осадком редкоземельных элементов низок вследствие образования растворимых комплексов. Поэтому для полного извлечения в одной операции редких земель, иттрия и стронция нами был разработан специальный режим осаждения, обеспечивающий одновременное извлечение всех указанных элементов. По этому режиму вначале производится осаждение оксалата

-8-

кальция при концентрации оксалата 0,05-0,1 н. (и при pH 3-5), причем осадком захватываются наиболее полно редкие земли и иттрий, а стронций лишь частично. Затем после выстаивания в течение некоторого времени (5-7 час.) концентрация оксалата повышается до 0,5-0,6 н., обеспечивая дополнительное выделение стронция. Осуществление такого режима оказалось возможным благодаря тому, что редкие земли, содержащиеся в осадке оксалата кальция, значительно медленнее переходят в раствор, чем происходит дополнительное до-
осаждение стронция.

Из различных растворимых солей щавелевой кислоты мы использовали в качестве осадителя щавелевокислый калий, обладающий более высокой растворимостью, чем соответствующие соли натрия и аммония.

Результаты проведенных экспериментов показали, что рутений, цирконий, ниобий, теллур весьма мало захватываются осадком оксала-
та кальция (табл. 2 и 3).

Приведенные в таблицах данные относятся как к растворам, пред-
варительно выдержаным в течение 3 лет (что имеет смысл при необ-
ходимости извлечения элементов с большим периодом полураспада),
так и к свежим растворам.

В результате осаждения оксалата кальция в осадок переходят β -излучатели (или радиоизотопы с небольшой долей жесткого γ -излучения). В растворе же остаются наиболее жесткие γ -излуча-
тели: Zr^{95} , Nb^{95} и Ru^{106} .

Таблица 2

Распределение радиоэлементов при осаждении
оксалата кальция. (Приводятся средние данные
ряда опытов.)

Элемент	Ce ³⁺	Y	Pm	Eu	Zr	Te	Ru	Sr
Доля, переходи- щая в осадок, %	98,0	98,0	80- 100	98,0	8,0	5,0	6,0	98,0

-9-

Таблица 3

Распределение стронция и редкоземельных
элементов при оксалатном осаждении раствора, выдер-
жанного в течение 3 лет

№ опы- тов	Содержание радиоактивности в осадке CaC_2O_4 , %	
	стронций	редкие земли
1	96,0	96,0
2	97,6	93,5
3	98,0	96,3
4	93,9	94,3
5	99,5	95,0
6	98,4	96,0

Таким образом достигается групповое разделение на β - и γ -фракции с одновременной очисткой фракции β - и мягких γ -излучателей стронция, иттрия, неодима, празеодима, церия, прометия, европия, самария от макропримесей и концентрированием их в 20-25 раз (объем осадка оксалата составляет 4-5% от объема исходного раствора). Для более полной очистки осадка от макропримесей, а также от остатков рутения, циркония и ниобия осадок промывается водой.

Раствор, остающийся после отделения осадка оксалата кальция, в который переходит до 3% стронция и редких земель, служит исходным материалом для выделения рутения, циркония, ниобия, теллура, сурьмы. Осадок же оксалата кальция растворяется в HNO_3 , раствор нагревается для разрушения щавелевой кислоты и далее используется для выделения стронция, церия, прометия, европия, иттрия и других редкоземельных элементов.

2. Выделение радиоцерия

Поскольку высокая γ -активность раствора оксалатного осадка обусловлена радиоцерием, следующим этапом переработки должно быть отделение церия. Это облегчает требования к защите и упрощает

-10-

очистку выделяемых радиоизотопов на последующих этапах. Для выделения радиоцерия использована его способность переходить в четырехвалентное состояние и экстрагироваться в этом состоянии органическими растворителями. Из большого числа опробованных окислителей для окисления церия мы выбрали озонированный кислород.

Для полного окисления церия озонированным кислородом необходимо, чтобы концентрация HNO_3 была не ниже 8-10 н. Температура при высоких кислотностях практически не влияет на степень окисления, поэтому можно работать при комнатной температуре. Время полного окисления зависит от содержания озона в кислороде, от концентрации церия, от эффективности использования, а также от содержания других веществ, также окисляемых озоном: Ce^{3+} , Mn^{2+} и др.

При содержании озона 3-4% и концентрации церия 100 - 150 мг/л полное окисление происходит за 5-15 мин., если в растворе не содержится других окисляющихся веществ.

Для иллюстрации изложенного на рис.3,4 показана зависимость формального окислительного потенциала церия и степени его окисления озоном от концентрации HNO_3 в водном растворе.

В результате изучения свойств ряда органических растворителей мы остановились на CH_3NO_2 , обладающем, помимо устойчивости к действию окислителей, хорошими экстракционными свойствами и достаточно высокой температурой вспышки.

Высокая устойчивость CH_3NO_2 к окислительному действию озона позволила использовать последний в качестве защитного окислителя при экстракции церия. В процессе экстракции в результате радиолиза и термического разложения HNO_3 образуются восстановители, уже небольшой концентрации которых достаточно для восстановления микролицеств Ce^{4+} . Во избежание этого применяется защитный окислитель - озон.

Экстракция церия нитрометаном зависит от концентрации HNO_3 выделятелей и других факторов. Для выбора оптимального режима выделения церия нами были изучены равновесия в системе $\text{HNO}_3 - \text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и измерены коэффициенты распределения $\text{HNO}_3, \text{Ce}^{4+}$ и ряда осколочных элементов в зависимости от изменения состава водной фазы. В настоящем докладе освещена лишь часть этого экспериментального материала.

В табл. 4 приведены данные по распределению Ce^{4+} между CH_3NO_2 и HNO_3 в присутствии $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и без него в за-

влияния от равновесной концентрации HNO_3 .

Таблица 4

Распределение четырехвалентного церия между нитрометаном и водными растворами азотной кислоты чистой и содержащей кальций

Концентрация $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, г-экв/л	Равновесная концентрация HNO_3 в водной фазе	Равновесная концентрация HNO_3 в органической фазе	Коэффициент распределения Ce^{4+}
-	2,2	0,27	0,20
-	2,44	0,27	0,79
-	2,63	0,30	2,02
-	4,90	1,43	2,24
-	5,10	2,33	2,45
-	5,40	2,97	2,40
-	5,60	-	3,27
-	0,5	0,09	1,58
-	1,67	0,31	4,10
-	2,40	0,60	6,62
4,0	3,03	1,02	7,10
-	3,39	1,70	7,32
-	3,89	2,30	7,85
3,75	3,98	1,95	8,8
3,0	4,15	1,72	5,9
2,25	4,30	1,59	5,9

Как видно из таблицы, при экстракции из растворов, содержащих $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, коэффициенты распределения церия значительно выше, чем при экстракции из чистой HNO_3 . Кроме того, наличие в водных растворах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в значительной степени снижает растворимость CH_3NO_2 . Следует отметить, что в растворах HNO_3 растворимость CH_3NO_2 значительно превышает его растворимость в чистой воде и быстро возрастает с ростом исходной концентрации HNO_3 . При концентрации ~ 10 моль/л наступает полное смешение фаз.

Из приведенных в табл. 4 и 5 экспериментальных данных видно,

-12-

Таблица 5

Распределение основных осколочных элементов между
нитрометаном и водными растворами азотной кислоты

№ п/п	Равновесная концен- трация HNO_3 моль/л	Коэффици- ент распре- деления це- рия трехва- лентного	Степень экстракции равными объемами				CH_3NO_2 , %
			церий	прометий	иттрий	стронций	
1	1,72	0,04	-	0	0	-	0
2	2,52	0,415	-	0	-	0	-
3	3,9	0,39	-	0	0,15	0,2	0,4
4	4,48	0,71	0,001	0,1	0,06	0,05	-
5	5,1	1,25	0,00108	0,11	0,15	-	0,16
6	5,3	1,70	-	-	0,55	-	0,38
7	5,4	2,0	0,0047	0,47	0,36	0,7	-
8	5,6	2,55	-	-	2,7	-	1,67
9	5,56	2,0	0,0298	2,9	2,6	-	-
10	5,5	3,4	0,041	4,0	5,9	16,6	4,1
11	5,23	4,0	-	-	23,0	-	-
12 x)	3,7	2,2	$8,5 \cdot 10^{-3}$	0,35	0,50	0,39	20,6
							8,4
							10,7
							19,4
							1,87
							1,28

x) Равновесная водная фаза содержит 4 моль/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

что CH_3NO_2 обладает хорошей избирательностью по отношению к Ce^{4+} как в чистой HNO_3 , так и в присутствии $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Последний присутствует в концентрате продуктов деления, из которого производится выделение церия, и, несмотря на несколько повышенные значения коэффициентов распределения осколочных элементов для раствора с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, экстракция производится из этого раствора. Присутствие кальция имеет и определенные преимущества, так как значительно снижает растворимость CH_3NO_2 в водной фазе и повышает степень извлечения Ce^{4+} . Наилучшими условиями для извлечения церия нитрометаном, по нашим данным, являются концентрации кальция 3 - 4 г-экв/л и HNO_3 в водной фазе 3-5 моль/л (равновесная концентрация). Экстракция церия при таких условиях равным объемом растворителя достигает 60-80%. Промывка органической фазы осуществляется HNO_3 , а экстрагированный Ce^{4+} восстанавливается азотнокислым раствором H_2O_2 и переходит в водную фазу.

Процесс выделения церия осуществляется в экстракционном аппарате типа смеситель-отстойник. Степень извлечения и чистота церия зависят от конструкции экстрактора и числа экстракционных ступеней. В табл. 6 приведены результаты ряда операций экстракции церия в трехступенчатом экстракторе. Как видно из приведенных данных, степень извлечения церия составляла в среднем 97-98%. Радиохимическая чистота продукта в этом случае равнялась $\sim 99,5\%$. Увеличив число промывных ступеней в экстракционной системе, нетрудно добиться более высокой чистоты.

Таблица 6

Извлечение церия

№ опытов	Распределение церия в %			Содержание церия в реэкстракте	Степень экстракции церия в первой секции в %
	водная фаза	нитро- метан	реэк- стракт		
1	2	3	4	5	6
1	65	-	87,3	100	93,5
2	9,0	-	86,0	100	91,0
3	7,5	-	86,5	73	92,5
4	42,9	-	83,5	90	87,1

1	2	3	4	5	6
5	9,9	-	88,7	100	90,1
6-9	2,2	-	94,5	100	97,8
10	2,7	11,8	82,0	100	97,3
11-13	1,6	-	97,3	100	98,4
14	1,4	-	96,7	100	98,6
15-16	1,7	-	96,0	89	98,3
17-20	1,0	-	97,2	100	99,0
21-24	1,3	-	97,1	100	98,7

3. Выделение стронция

Водная фаза, остающаяся после экстракции церия, содержит трехвалентные редкие земли и стронций. Первой операцией по ее переработке является отделение стронция, для чего мы использовали соосаждение его с $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Применение кальция в качестве носителя представляет два преимущества: во-первых, не нужно вносить нового носителя и, во-вторых, последующее отделение стронция от кальция нетрудно осуществить.

Известно, что при концентрациях $\text{HNO}_3 \sim 70\%$ и выше кальций и стронций кристаллизуются из раствора в виде безводных нитратов. Как показали наши исследования, соосаждение этих элементов подчиняется закону Хлопина. Поэтому доля стронция, перешедшего в осадок, должна зависеть от доли кальция в осадке и не зависит от общего количества стронция, что и подтверждается результатами опытов (рис.5).

Оказалось, что достаточно осаждения $\sim 10\%$ всего присутствующего в растворе кальция для практически полного выделения всего стронция. Зная количество кальция, можно, пользуясь изотермой равновесия $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$, рассчитать, какое количество HNO_3 данной концентрации нужно ввести, чтобы осадить заданную долю кальция. Удобнее пользоваться HNO_3 крепостью 98-100%. Для выделения стронция, свободного от кальция, полученный осадок нитрата растворяют и переосаждают дымящей HNO_3 . Полученный стронций представляет собой радиохимически чистый препарат, если выделение его производится из выдержанного раствора. Выход его составляет 85-90%.

4. Выделение иттрия и редких земель

2092

Остающийся после отделения стронция раствор содержит иттрий и редкоземельные элементы. Для разделения радиоактивных редких земель мы применили метод экстракции растворителями, имеющий, как нам кажется, несомненные преимущества перед осадительными методами и широко распространенной в настоящее время хроматографией. Эти преимущества обусловлены значительно более высокой производительностью, отсутствием твердой фазы (с которой часто связаны различные затруднения), легкостью технологического оформления и большим опытом применения этого метода в крупном промышленном масштабе. Наилучшим растворителем для разделения редких земель до последнего времени является трибутилфосфат, применяемый в азотнокислых растворах (4). Для этой системы установлено наибольшее различие коэффициентов распределения двух соседних редких земель. Коэффициенты распределения редких земель и иттрия между HNO_3 и трибутилфосфатом зависят от концентрации кислоты, а также присутствия кальция и других катионов в растворе. Наибольшие различия наблюдаются, как это видно из рис.6, в области наиболее высоких кислотностей.

Данные по коэффициентам распределения редких земель при экстракции трибутилфосфатом (см. рис.6), полученные нами в 1952-1954 гг., хорошо согласуются с недавно опубликованными результатами Мак-Кэя с сотрудниками (5). Декантат после отделения стронция содержит ~ 2 г-экв/л кальция и ~ 15 г-экв/л HNO_3 . Этот раствор без существенных корректировок используется для выделения иттрия и редких земель. Наибольшее значение имеют Y^{91} и редкоземельные элементы Pr^{143} , Nd^{147} , Pm^{147} и Eu^{155} . Из них Y^{91} , Pr^{143} и Nd^{147} , как более короткоживущие, выделяют из растворов с малой выдержкой, а Pm^{147} и Eu^{155} из растворов, полученных из материала, выдержанного 2,5 - 3 года.

Экстракционное разделение редких земель можно осуществлять в различной аппаратуре. Нам казалось наиболее удобным применять полу-противоточные аппараты типа смеситель - отстойник.

В лабораторных исследованиях нами был использован экстракционный аппарат указанного типа, состоявший из 20 стеклянных ячеек (рис. 7,8), каждая из которых состояла из смесительной (большой) и отстойной (меньшей) частей. Перемешивание фаз осуществлялось механическими мешалками.

Режим работы аппарата был подобран таким образом, что каждая ступень экстрактора примерно соответствовала теоретической ступени. При этом значительно облегчается все расчеты, связанные с процессом разделения. В первую ячейку аппарата заливается раствор, содержащий разделяемую смесь, во все остальные ячейки промывная жидкость, 14,15 н. HNO_3 . Трибутилфосфат, предварительно насыщенный кислотой той же концентрации, подается в первую ячейку, из отстойной части которой он переливается во вторую ячейку, из второй в третью и т.д. Выходящий из последней ячейки растворитель разделяется на фракции, соответствующие отдельным выделяемым элементам.

Никаких затруднений с разделением фаз при применении неразбавленного трибутилфосфата в аппарате описанного типа не наблюдалось.

Выделенные радиоэлементы извлекаются из фракций двумя - тремя порциями разбавленной HNO_3 , подогретой до 50-60° для улучшения расслаивания. Для очистки реэкстрактов от остатков трибутилфосфата они промываются инертным растворителем CCl_4 .

Из свежих растворов мы получали этим методом значительные количества Y^{91} без носителя высокой радиохимической чистоты с выходом, приближавшимся к 100%.

При помощи аналогичного аппарата производилось выделение Ru^{147} и Eu^{155} из растворов, выдержаных в течение 2-3 лет. Как было указано выше, в применявшемся нами экстракторе удавалось поддерживать практически полное равновесие между фазами в каждой секции аппарата. Нетрудно показать, что если, кроме того, условия экстракции (величина коэффициента распределения, объемы фаз) одинаковы во всех секциях, то концентрацию экстрагируемого вещества с коэффициентом распределения K_i в секции с номером m можно выразить формулой:

$$C_i = C_{0,i} e^{-\frac{w}{v_1 + \frac{v_2}{K_i}} \cdot \frac{\left(\frac{w}{v_1 + v_2 / K_i}\right)^{m-1}}{(m-1)!}}$$

В этой формуле $C_{0,i}$ - концентрация вещества в первой секции до начала процесса (в той же фазе, что и концентрация C_i), w - объем пропущенного через систему растворителя, v_1 - объем органической фазы и v_2 - объем водной фазы в каждой секции.

В условиях выделения радиоактивных редкоземельных элементов

из описанного выше концентрата (высокая концентрация HNO_3 и низкая - выделяемых элементов) можно пренебречь изменением величин коэффициентов распределения в процессе экстракции. Это дает основание пользоваться приведенной формулой для расчета концентраций извлекаемых элементов в любой момент времени в каждой секции прибора.

Результаты расчета, основанного на величинах коэффициентов распределения, предварительно определенных в делительной воронке, и на известных параметрах прибора, как оказалось, удовлетворительно совпадают с опытными данными. Это видно, например, на рис. 9, на котором приведено распределение концентраций иттрия и прометия во фракциях растворителя, отбираемых из последней секции прибора, и из рис. 10, представляющего аналогичное распределение для иттрия, европия и прометия. Как видно из рисунков, совпадение опытных данных (точки) с рассчитанными теоретически (сплошные линии) вполне удовлетворительное.

Полученные таким способом продукты - радиоактивные прометий и европий - отличались высокой радиохимической чистотой.

5. Выделение циркония и ниобия

Как указывалось выше, цирконий, ниобий и рутений после осаждения оксалата кальция остаются в растворе. Для выделения этих элементов, в частности циркония и ниобия, необходимо сконцентрировать их в малом объеме и отделить от основной массы макрокомпонентов, что достигается проведением при температуре 90-95° осаждения присутствующего в растворе железа щелочью. Степень захвата гидроокисью железа циркония и ниобия достаточно высока и составляет 97-98%. Величина захвата рутения ниже, ~ 70%. Промытый осадок гидроокиси железа растворяется в HNO_3 с таким расчетом, чтобы раствор получился 10 н. по HNO_3 . Такой раствор подвергается противоточной экстракции трибутилфосфатом. Коэффициенты распределения циркония и ниобия между трибутилфосфатом и HNO_3 приведены в табл. 7 и 8.

Особенностью поведения этих элементов при экстракции является кажущаяся необратимость процесса. Коэффициенты распределения при реэкстракции из органической фазы в водную значительно выше, чем при экстракции.

Таблица 7

Распределение циркония между трибутилфосфатом и водными растворами азотной кислоты при 20° (экстракция)

Равновесная концентрация HNO_3 в водной фазе	1,3	3,7	4,6	8,1	9,7	11,2	13,5
Коэффициент распределения	7,5	18	25	66	109	217	270
Степень извлечения циркония, %	88,4	94,8	96,2	98,5	99,1	99,5	99,6

Таблица 8

Распределение ниобия между трибутилфосфатом и водными растворами азотной кислоты при 20° (экстракция)

Равновесная концентрация HNO_3 в водной фазе	2,6	4,6	5,4	6,4	7,4	7,9	8,5	9,3	9,5	10,5	12,2	15,3
Коэффициент распределения	0,9	1,2	1,55	2,15	2,53	3,6	4,3	4,5	4,8	5,9	11,2	24
Степень извлечения ниобия, %	47	54	61	68	72	78	81	82	83	85	92	96

Для отделения ниобия от циркония мы использовали способность первого образовывать прочный комплекс с H_2O_2 .

Указанный выше раствор, 10 н. по HNO_3 , содержащий цирконий и ниобий, приводится в контакт с трибутилфосфатом. Затем растворитель, содержащий сумму циркония и ниobia, последовательно промывается противоточным методом сначала H_2O_2 , полностью извлекающей Nb , затем разбавленной HNO_3 , извлекающей примесь оставшегося иттрия и, наконец, щавелевой кислотой, в которую переходит цирконий. Как и в случае редких земель, реэкстракты промываются нейтральным растворителем типа CCl_4 для удаления следов трибутилфосфата.

6. Выделение рутения

Остающийся в декантате после осаждения оксалата кальция и в некоторых других растворах рутений концентрируется на осадке сульфида никеля, на котором он захватывается до 80%. После растворения осадка сульфида никеля в HNO_3 рутений извлекается экстракцией трибутилфосфатом в виде нитрозосоединения. В табл.9 приведены величины коэффициентов распределения и степени извлечения рутения, полученные при экстракции трибутилфосфатом из азотнокислых растворов.

2602

Таблица 9

Коэффициент распределения и степень извлечения рутения

	Концентрация $\text{HNO}_3, \text{n.}$	Концентрация $\text{NaNO}_2, \text{n.}$	Коэффициент распределения	% извлечения рутения
1	2	3	4	5
Зависимость коэффициента экстракции от концентрации нитрита натрия	1	0	0,16	14
	1	0,2	4,8	83
	1	1,0	2,7	73
	1	1,6	0,75	40
Зависимость коэффициента экстракции от концентрации кислоты	0,2	0,2	11	92
	1,0	0,2	4,8	83
	3,0	0,2	1,0	51
	5,0	0,2	0,5	32

1	2	3	4	5
Зависимость коэффициента экстракции от концентрации нитрата натрия	0,2 0,2 0,2 0,2	0,8 4,0 5,5 5,8	2,96 3,12 9,3 17,0	75 76,2 90,5 95,0

Проведение экстракции в оптимальных для каждого из изученных случаев условиях, т.е. при концентрации HNO_3 0,2 н. концентрации нитрита 0,2 н. и концентрации нитрата 5,0 н., позволило довести степень извлечения рутения до 99,0% при коэффициенте распределения, равном 59.

З а к л ю ч е н и е и в ы в о д ы

Схематически описанный выше комплексный метод переработки смесей продуктов деления с целью выделения основных осколочных радиоэлементов (рис.И) основан на ряде исследований, изложение результатов в которых в рамках настоящего доклада невозможно. В частности, было подробно изучено распределение большого числа элементов между осадками оксалата кальция, нитрата кальция, гидроокиси железа, сульфидов меди, никеля и других осадков и растворами различного состава. Подробно исследованы также процессы экстракции основных продуктов деления нитрометаном, трибутилфосфатом и другими растворителями из различных растворов. На основании результатов этих работ были выбраны оптимальные условия проведения процесса.

В процессе проверки упомянутого комплексного метода были выделены в радиохимически чистом виде и без носителей радиоизотопы Sr^{90} , Ce^{144} , Pm^{147} , Eu^{155} , Nb^{95} , Ru^{106} и некоторые другие изотопы в количествах от 50 мкюри до 15 кюри в зависимости от потребности и содержания извлекаемого радиоэлемента в исходной смеси.

Выделенные препараты были подвергнуты всестороннему химическому и радиохимическому исследованию; часть из них была использована для приготовления опытных источников излучения. Так, из

2602

выделенных радиоизотопов Ce^{144} и Eu^{155} были изготовлены твердые препараты, заключенные в тонкостенные алюминиевые ампулы, которые были использованы в качестве источников мягкого γ -излучения при изучении возможности применения этих изотопов в γ -дефектоскопии легких металлов и сплавов.

Предварительно эти препараты Ce^{144} и Eu^{155} были подвергнуты Глазуновым (6) тщательному спектрометрическому исследованию.

Особенно тщательно был изучен препарат радиоевропия в связи с имеющимися в литературе указаниями на наличие в продуктах деления заметной примеси Eu^{154} (7,8), обладающего жестким γ -излучением.

Исследование показало действительное присутствие в выделенном европии изотопа Eu^{154} . Однако суммарное количество примесей $\text{Eu}^{154} + \text{Eu}^{152}$ в препарате Eu^{155} не превышает по числу распадов 2-3% (в расчете на продукты деления, выдержаные около 1 года).

Источники излучения, изготовленные из Eu^{155} и Ce^{144} были использованы для исследования дефектоскопических свойств этих радиоизотопов. Одновременно было произведено сравнительное исследование дефектоскопических свойств Ti^{170} (10). Установлены области применения этих источников, разработаны методика и техника γ -контроля промышленных изделий.

Eu^{155} , как источник γ -излучения, для дефектоскопии тонкостенных изделий при практически одинаковой выявляемости дефектов (рис. 12 и 13) имеет ряд существенных преимуществ перед Ti^{170} .

1. Эффективное время использования источников Eu^{155} вследствие значительно большего периода полураспада в 5 раз больше, чем для Ti^{170} , что особенно важно для работы в заводских и полевых условиях.

2. В связи с установленной экспериментально более высокой эффективностью регистрации излучения Eu^{155} пленкой производительность работы с Eu^{155} в 2,5-3 раза выше, чем с Ti^{170} .

3. Вследствие большого выхода γ -квантов на распад и возможность получения источников без носителя можно получить источники Eu^{155} со значительно меньшими размерами фокусного пятна, чем в случае Ti^{170} .

При просвечивании тонких изделий из стали и сплавов титана, алюминия и магния оказалось, что чувствительность метода при приме-

Ce^{144} в 1,5 раза выше, чем при использовании Eu^{155} и Pr^{170} (см. рис. 12 и 13).

Помимо примеси Eu^{154} незначительно повлияло на дефектоскопические свойства источника и требуемую толщину защиты, несмотря на большее время выдержки препарата (~ 6 лет) после облучения урана.

Л и т е р а т у р а

1. Краузе К., Нельсон Ф. Доклады Женевской конференции, 1955, 353
Glaeskauf E. Utilization of reactor waste products research. 1955, 8, №8.
2. Walton H.N., Wright I. Utilization of radiation from fission products nature, 1953, 172, №4369
3. Farnell. Доклады Женевской конференции, 1955
4. Crowther, Marton. J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72; 1951, 73
5. Peppard D.E. and other. J. Phys. Chem., 1953, 57, 294
6. Scargill D., Alcock K., Fletcher I.M., Hesford E., McKay H.A.C., J. inorg. Nucl. Chem., 1957, 4, 304
7. Глазунов М.П., Гулев Б.Ф. Доклады Всесоюзного совещания по ядерной спектроскопии. Л., 1958
8. Duthiege W., Cork I.M., Burson S.B., Phys. Rev., 1952, 86, 775
9. Wilson Lewis. Proc. of Phys. Soc., 1952, 65A, 656
10. Румянцев С.В., Мацюк Л.Н. Применение церия-144, европия-155 и титана-170 в гамма-дефектоскопии. Доклад на Женевской конференции, 1955

-23-

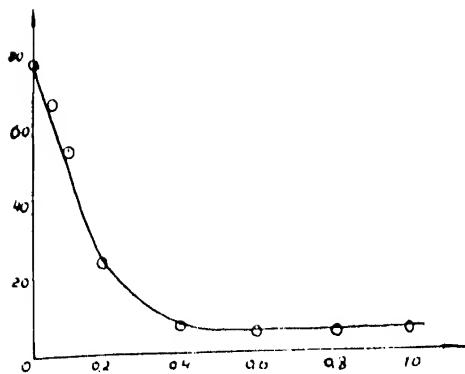


Рис.1. Захват стронция оксалатом кальция в зависимости от суммарной концентрации оксалата. По оси ординат - равновесная концентрация стронция в растворе в %; по оси абсцисс - избыточная концентрация оксалата в г-экв/л. Количество введенного кальция 0,075 г-экв/л

2602

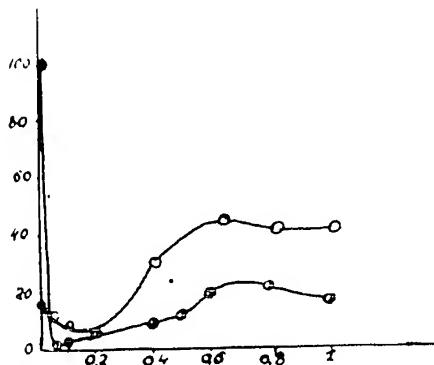


Рис.2. Захват церия и иттрия оксалатом кальция в зависимости от суммарной концентрации оксалата. По оси ординат - равновесная концентрация церия и иттрия в %; по оси абсцисс - избыточная концентрация оксалата в г-экв/л: \ominus церий; \bullet иттрий. pH раствора 4-5

-24-

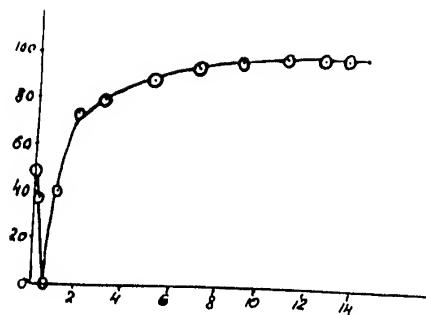


Рис.3. Окисление церия озоном (в %) в зависимости от концентрации азотной кислоты. По оси ординат - степень окисления церия в %. По оси абсцисс - концентрация азотной кислоты в моль/л

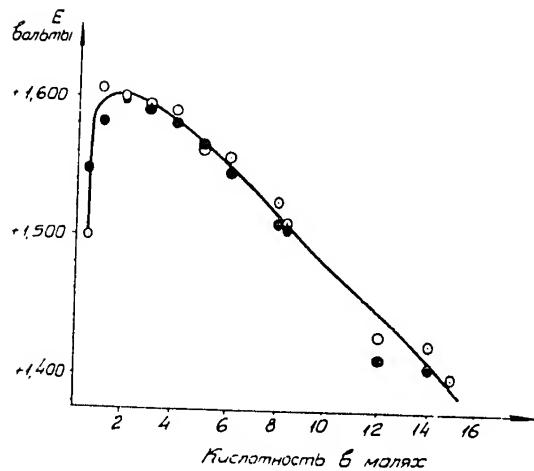


Рис.4. Зависимость окислительно-восстановительного потенциала $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ от концентрации азотной кислоты

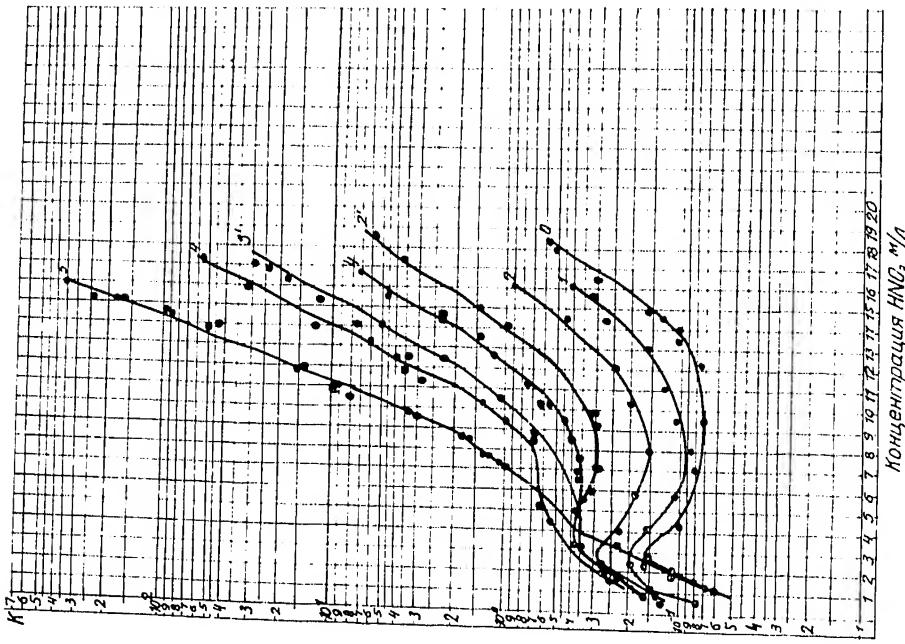


Рис.6. Коэффициенты распределения редкоземельных элементов между гидрофосфатом и азотной кислотой. По оси ординат - логарифмы коэффициентов распределения. По оси абсцисс - концентрация азотной кислоты
 0 - La ; 1 - Ce ; 2 - Sm ; 4 - Eu ; 5 - Nd ;
 3 - Pr ; 2 - P₇ ; 2' - Nd ;

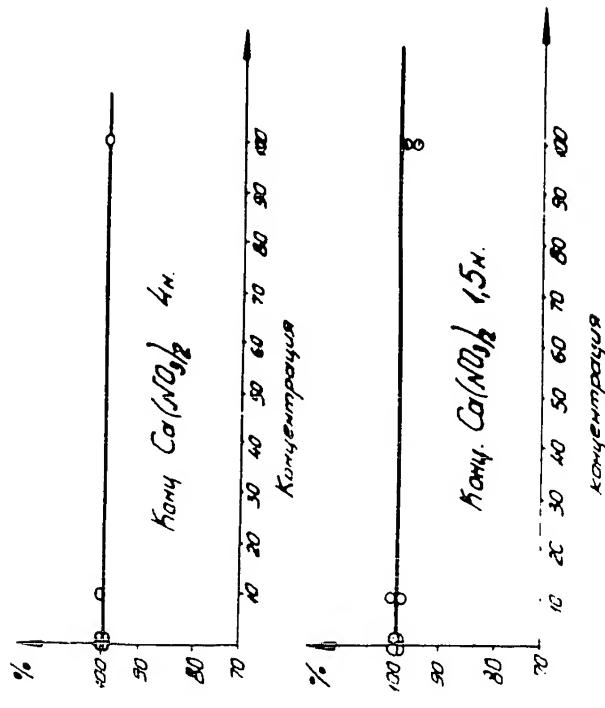


Рис.5. Зависимость захвата стронция осадком нитрата кальция от количества стронция. По оси ординат - доля осажденного стронция. По оси абсцисс - количество стронция в исходном растворе в М

-26-

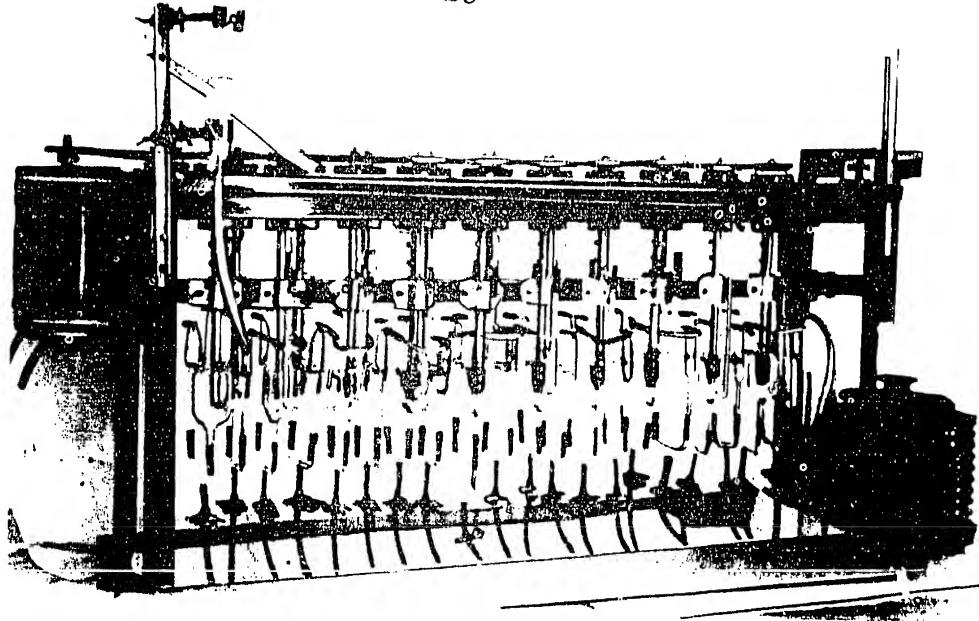


Рис.7. Экстракционный аппарат типа смеситель-отстойник из 20 секций

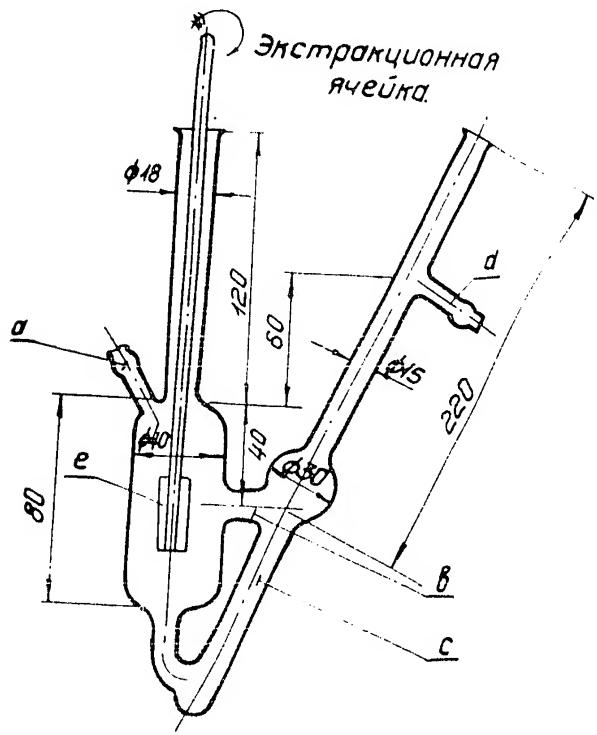
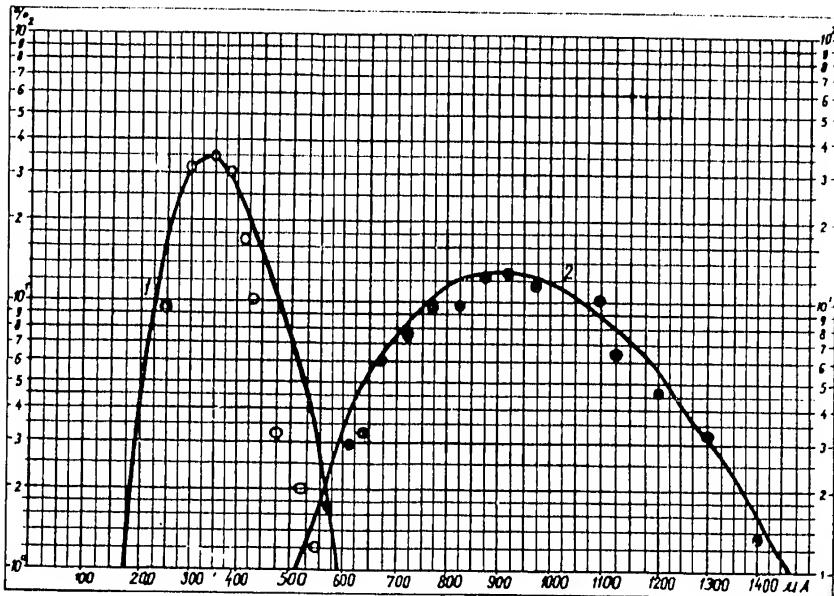


Рис.8. Секция экстракционного аппарата
 а-входное отверстие; б-перемычка;
 в-мешалка; г-сливная трубка;
 д-выходное отверстие



2602

Рис.9. Распределение концентраций иттрия и прометия в выходящем растворителе. По оси абсцисс - объем трибутилфосфате, прошедшего через аппарат. По оси ординат - концентрации радиоэлемента в % к исходной. Сплошные кривые - рассчитанное теоретически распределение: 1 - Y ; 2 - Pm

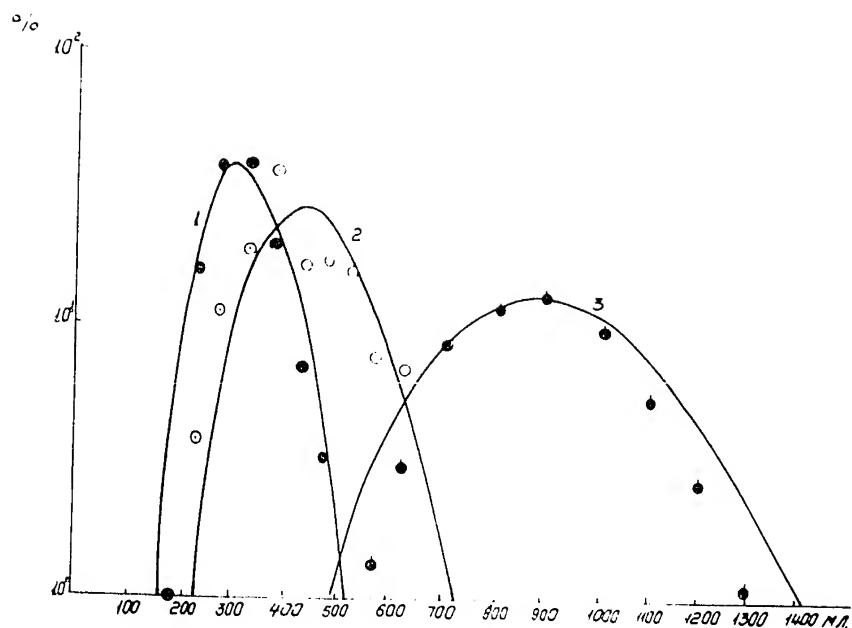


Рис.10. Распределение концентраций радиоизотопов. По оси абсцисс - объем трибутилфосфата, прошедшего через аппарат. По оси ординат - концентрации радиоэлемента в % к исходной. Сплошные кривые - рассчитанное теоретически распределение: 1 - Y; 2 - Eu; 3 - Pt

262

Общая схема разделения

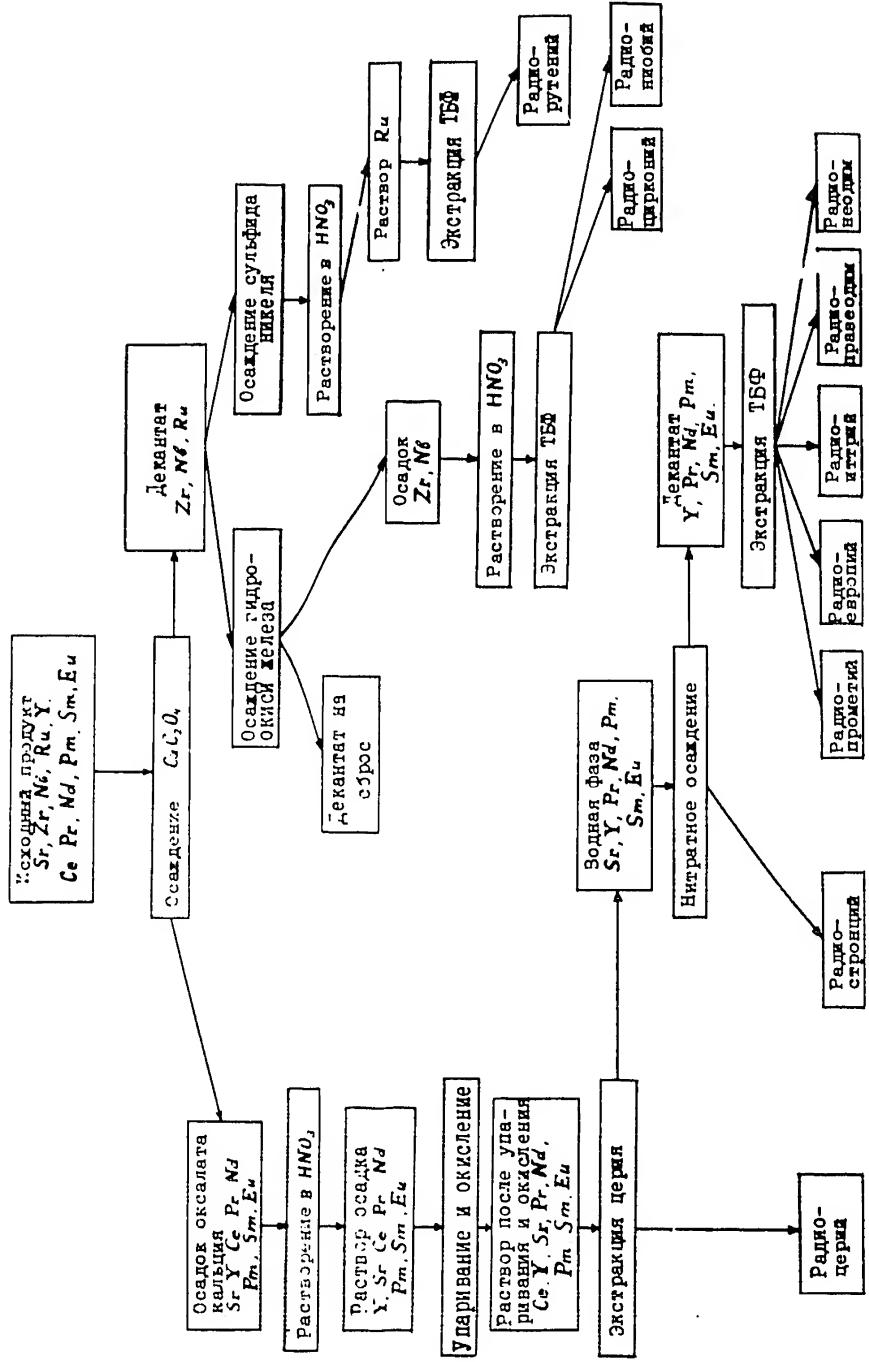


Рис. II

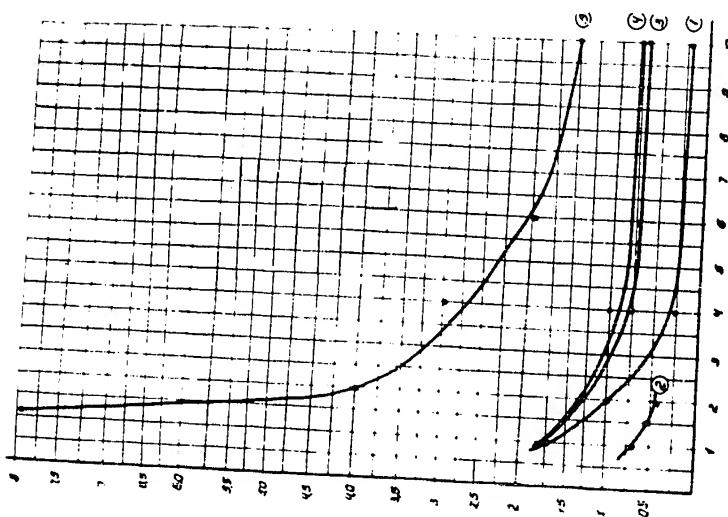


Рис.12.Просвечивание стали рентгеновыми (1) и γ -лучами (2) T_{c144} , (3) E_{144} , (4), T_{c192} (5),
По оси абсцисс - толщина стали
в мм. По оси ординат - минимальная
глубина выявляемого дефекта в %

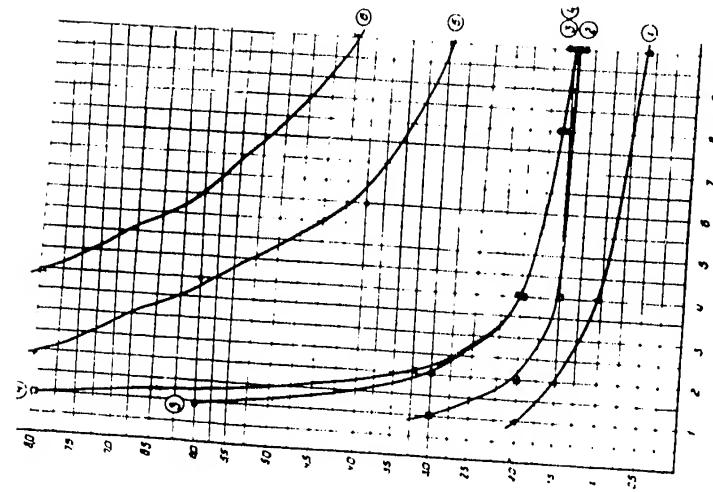


Рис.13.Просвечивание дюралюминия рентгеновыми (1) и γ -лучами: T_{c144} (2), E_{144} (3), T_{c165} (4), E_{165} (5), T_{c170} (6). По оси
абсцисс - толщина дюралюминия
в мм. По оси ординат - минимальная
глубина выявляемого дефекта в %